

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06013364 A**

(43) Date of publication of application: **21.01.94**

(51) Int. Cl

**H01L 21/304**

**C11D 7/18**

(21) Application number: **03198826**

(22) Date of filing: **12.07.91**

(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

(72) Inventor: **SUGIHARA YASUO  
TANAKA KAZUNARI  
KAWAKAMI MICHIIYA  
SAKUMA IKUE**

**(54) CLEANING SOLUTION FOR SILICON WAFER  
AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a cleaning method of a silicon wafer which demonstrates excellent wettability, high dust removal, and high cleaning effect, by adding a specific non-ionic surface active agent to an acidic or alkaline hydrogen peroxide cleaning solution.

**CONSTITUTION:** A cleaning solution for silicon wafers and a semiconductor devices is yielded by adding a 5-500ppm ethylene oxide-added non-ionic surface active agent where the number of mols of added ethylene oxide is 3-10 into a hydrogen peroxide cleaning solution containing 1% by

weight or more hydrogen oxide added non-ionic surface active agent involve polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene ether, and polyoxyethylene fatty ester. The cleaning solution is likely to enter gaps of a fine pattern and has a high dust cleaning effect.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-13364

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/304

C 1 1 D 7/18

識別記号

3 4 1 L 8728-4M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平3-198826

(22)出願日

平成3年(1991)7月12日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 杉原 康夫

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 田中 一成

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 河上 道也

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンウエハーおよび半導体素子洗浄液

(57)【要約】

【目的】 濡れ性に優れかつシリコン表面に対する接触角が十分に小さいシリコンウエハーあるいは半導体素子用の過酸化水素系洗浄液を提供するにある。

【構成】 酸性またはアルカリ性過酸化水素水溶液に、エチレンオキサイド付加モル数が3~10のエチレンオキサイド付加型非イオン系界面活性剤を配合した過酸化水素系洗浄液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】1wt%以上の過酸化水素を含む酸性もしくはアルカリ性の過酸化水素系洗浄液に、エチレンオキシサイドの付加モル数が3~10であるエチレンオキシサイド付加型非イオン系界面活性剤を5~500ppm添加することを特徴とするシリコンウエハーおよび半導体素子洗浄液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコンウエハーおよび半導体素子の洗浄に用いられる過酸化水素系洗浄液に関する。さらに詳しくは、本発明は表面張力が低く、かつシリコンウエハー表面に対する接触角が小さく、濡れ性に優れ、微細パターンの高集積半導体素子の洗浄およびシリコンウエハーの洗浄に好適に使用し得る過酸化水素系洗浄液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子の集積度は、年々向上して現在では4MDRAMの製造が可能となっている。これに伴ってパターンは更に微細になり、線幅も1 $\mu\text{m}$ 以下となってきている。このような微細パターンの洗浄あるいはエッチングを効果的に行うためには微細パターンの間隙への侵入が容易な低表面張力でかつ接触角が小さく濡れ性に優れた処理液が必要となる。

【0003】一般に濡れ性を向上させるには界面活性剤が有効であり、予め界面活性剤の水溶液で半導体素子进行处理したり、あるいは界面活性剤を添加した処理液を使用するなどの方法が用いられている。例えばシリコン酸化膜のエッチングに使用されるバッファードフッ酸（フッ酸とフッ化アンモニウムの混合液）の場合、有効な界面活性剤として含フッ素カルボン酸の使用（特開昭60-39176）、フルオロアルキルスルホネートの使用（特開昭60-249332）、脂肪族カルボン酸または塩、脂肪族アミン、脂肪族アルコールの使用（特開昭63-283028）などが提案されている。

【0004】一方、過酸化水素系の洗浄液はダスト、金属不純物等の洗浄に有効であることからシリコンウエハー、半導体素子の洗浄に広く用いられ、塩酸、ギ酸、硫酸、フッ酸等の酸と組み合わせた酸性の洗浄液と、アンモニア水、コリン（ヒドロキシトリメチルアンモニウムヒドロオキシサイド）、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロオキシサイド）等のアルカリと組み合わせたアルカリ性の洗浄液が使用されている。過酸化水素系洗浄液を用いて半導体素子を洗浄する場合にも同様に濡れ性の向上した洗浄液が要望されている。またシリコンウエハーの洗浄においても濡れ性に優れシリコンウエハー表面のダストを効率的に除去し得る過酸化水素系洗浄液が望まれている。更にはアルカリ性の過酸化水素系洗浄液によりシリコンウエハーを洗浄する場合、シリコンウエハー表面に微細な凹凸を生じ易くこの微細な凹

凸の発生が最近の高集積化とそれに伴う酸化膜の薄膜化において問題となってきている。この点から、レベリング効果を示し表面の平滑性を向上させ得る過酸化水素系洗浄液の開発が強く望まれている。

【0005】ところで、一般に濡れ性を向上するには界面活性剤が使用される。しかしながら、過酸化水素系の洗浄液に真に適した界面活性剤は未だ見出し出されておらず、例えば、バッファードフッ酸で提案されている含フッ素カルボン酸や脂肪族アルコールなどはもちろん、漂白剤等に従来より過酸化水素と併用されているアルキルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤も、本発明者らの検討によれば満足するものではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記の背景のもとにシリコンウエハー、半導体素子の洗浄等に使用される過酸化水素系洗浄液に適した界面活性剤を探索すると共に、更に詳細な条件検討を行った結果、本発明に使用し得る界面活性剤は以下の様な条件を満たす必要があることが明らかになった。

①界面活性剤の添加は洗浄液の泡立ちを発生させ洗浄作業の障害となるので、泡立ちを無視できる500ppm以下の少量添加量で効果を示す必要があること。

②界面活性剤の添加が実用的な効果を示すためには、使用条件下での表面張力が30dyne/cm以下で更に疎水性シリコン表面に対する接触角が5度以下である必要があること。

③洗浄は85℃付近の比較的高温で行われる場合が多く、高温で効果を失ってはならない。

④アンモニア水/過酸化水素の混合液では特に界面活性剤の劣化が大きいためアンモニア水/過酸化水素の混合液中で安定でなければならない。

⑤洗浄液は調製後、循環濾過によりダスト除去を行うが、この過程で除去され効果を失ってはならない。

【0007】本発明の目的は、上記の各条件を満足し、表面張力が低く、かつシリコン表面に対する接触角が小さく、微細パターンの間隙に入り易く高集積の半導体素子の洗浄を効果的に行うことができ、濡れ性に優れ、ダストの除去、洗浄効果が高くシリコンウエハーの洗浄にも好適に使用し得る過酸化水素系洗浄液を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の条件を満足する界面活性剤を探索した結果、ある種のエチレンオキシサイド付加型非イオン系界面活性剤が特異的に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、1wt%以上の過酸化水素を含む酸性もしくはアルカリ性の過酸化水素系洗浄液にエチレンオキシサイドの付加モル数が3~10であるエチレンオキシサイド付加型非イオン系界面活性剤を5~500ppm添加することを特徴とするシリコンウエハーおよび半

・導体素子洗浄液に関する。

【0009】本発明で使用するエチレンオキサイド付加型非イオン系界面活性剤の代表例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル及びポリオキシエチレン脂肪酸エステルがあげられる。ここでアルキル基及び脂肪酸の炭素数は界面活性剤の親油基としての効果を示すものであれば特に限定されないが、一般的には炭素数、4～22が好適である。

【0010】一方、ポリオキシエチレン鎖の長さ、すなわち、エチレンオキサイドの付加モル数は本発明に使用される界面活性剤として重要な要件の一つであり、この付加モル数は3～10の範囲にあることが必要である。エチレンオキサイドの付加モル数が3より少ないと十分な表面張力と接触角の低減効果が得られない。逆に、付加モル数が10より多いと、初期には効果を示すものの、特にアンモニア/過酸化水素系洗浄液で85℃に加熱する様な洗浄条件において劣化が大きく、その効果を維持することができず、実質的に使用が困難である。また、界面活性剤の添加量も本発明においては重要であり、シリコンウエハーおよび半導体素子の洗浄に使用する本発明においては、上記した洗浄作業の上から少なくとも500ppm以下、望ましくは100ppm以下の添加量に抑える必要がある。また、5ppm以下の場合には本発明の所期の目的が達成されない。

【0011】本発明の界面活性剤が添加される過酸化水素系洗浄液の過酸化水素濃度は1wt%以上が必要であるが、一般には3～30wt%の濃度が好適に使用される。また、過酸化水素系の洗浄液が洗浄効果を示すため

には酸もしくはアルカリの添加が必要であり、金属不純物の除去には塩酸、ギ酸、フッ酸などが、有機不純物の除去には硫酸が、ダスト除去の目的にはアンモニア水、コリン、TMAH等のアルカリが主に添加される。これらの酸もしくはアルカリの添加量は目的に応じて適宜決定され、特に限定されないが、一般的には0.1wt%以上の濃度で添加される。界面活性剤の添加は通常の添加法で良く、過酸化水素、酸、アルカリ、もしくは希釈水に予め添加しておいても良く、洗浄液を調製後、最後に添加しても差し支えない。次に実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 【0012】

【実施例1】31%過酸化水素、28%アンモニア水、超純水を4:1:20(容量比)の割合に混合し、これに表1に示した各界面活性剤をそれぞれ100ppm添加し洗浄液を調整した。この洗浄液の表面張力と接触角を30℃及び85℃で測定した。更に表面張力については85℃で測定した液を冷却後30℃で再測定し85℃加熱による劣化度を判定した。尚、表面張力の測定は協和界面科学(株)製自動表面張力計CBVP-A3型(ウイルヘルミー式)を使用した。また接触角の測定には協和界面科学(株)製接触角計CA-D型(液滴法)を使用し、希フッ酸処理により表面酸化膜を除去したシリコンウエハーを用いて疎水性シリコン表面に対する接触角を測定した。この際、30℃での測定は液滴下後180秒で行い、85℃での測定は液の蒸発が速いため10秒後に行った。

#### 【0013】

#### 【表1】

## 表面張力及び接触角

界面活性剤	表面張力 (dyne/cm)			劣化判定	接触角 (度)		備考
	30℃	85℃	30℃ (再)		30℃	85℃	
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル (商品名エマルゲン 147)	41	47	50	×	11	9	エチレンオキサイド 付加モル数47
同上 (商品名エマルゲン 120)	37	44	45	×	7	6	20
同上 (商品名エマルゲン 106)	27	26	28	○	<5	<5	6
同上 (商品名エマルゲン 105)	27	26	28	○	<5	<5	5
ラウリルアルコ-ル	27	64	41	×	50	53	0
ポリオキシエチレンアルキル フェニルエーテル (商品名エマルゲン 905)	30	27	29	○	<5	<5	エチレンオキサイド 付加モル数5
同上 (商品名エマルゲン 920)	41	44	47	×	9	6	20

【0014】

【実施例2】実施例1の洗浄液を31%過酸化水素、3%塩酸、超純水を1:1:6(容量比)の割合に混合

した混合液に代えて同様の実験を行い、界面活性剤の効果を調べた。これを表2に示す。(以下余白)

【0015】

表2 表面張力及び接触角測定結果

界面活性剤	表面張力 (dyne/cm)			接触角 (度)		備考
	30℃	85℃	30℃ (再)	30℃	85℃	
ポリエチレングリコ-ル ラウリルエーテル (商品名エマルゲン 106) (100ppm添加)	27	27	28	<5	<5	エチレンオキサイド 付加モル数6
なし	71	62	70	60	58	

・本発明の界面活性剤は酸性の過酸化水素系洗浄剤においても有効であることが認められた。

【0016】

【実施例3】実施例1のエマルゲン106を100ppmを添加

表3

	表面張力(dyne/cm)		接触角(度)	
	30℃	85℃	30℃	85℃
濾過前	27	26	<5	<5
濾過後	28	26	<5	<5

本発明の界面活性剤はフィルター濾過によっても効果を失わないことが認められた。

【0018】

【実施例3】希フッ酸処理により自然酸化膜を除去した3インチのシリコンウエハーを0.5μmのポリスチレンラテックス粒子を分散させた水溶液に浸漬しウエハー上に粒子を付着させたシリコンウエハーを、実施例1の

表4

界面活性剤の 添加の有無	ウエハー上の付着粒子数(個/cm <sup>2</sup> )		除去率(%)
	洗浄前	洗浄後	
有	221	2	99
無	206	19	91

【0020】

【発明の効果】以上の通り、本発明の界面活性剤を添加した過酸化水素系の洗浄液は表面張力が低く、かつシリコン表面に対する接触角が小さいので微細パターンの間

した洗浄液について、0.2μmテフロンフィルターによる濾過の影響を調べた。結果を表3に示す。

【0017】

洗浄液に85℃で5分間浸漬して、粒子の除去効果を調べた。また比較として実施例1の洗浄液から界面活性剤を添加しない洗浄液についても同様の実験を行った。尚、ウエハー上の付着粒子数の測定は走査型電子顕微鏡観察により行った。

【0019】

隙に入り易く高集積の半導体素子の洗浄を効果的に行うことが出来る。また、濡れ性に優れ、ダストの洗浄効果が高くシリコンウエハーの洗浄にも好適に使用し得るものである。

(表1 続き)

界面活性剤	表面張力 (dyne/cm)			劣化 判定	接触角 (度)		備考
	30℃	85℃	30℃ (再)		30℃	85℃	
ポリオキシエチレン モノオレエ - ト (商品名 エマノーン 4110)	30	29	30	○	<5	<5	エチレンオキサイド 付加モル数10
ソルビタンモノオレエ - ト (商品名 レオド - ル SP0-10)	30	40	52	×	48	27	
ソルビタントリオレエ - ト (商品名 レオド - ル SP0-30)	32	41	42	×	50	37	
オクチルアルコ - ル	63	62	69	×	42	36	
ベラルゴン 酸	67	63	69	×	37	36	
パーフルオロアルキルカルボン酸 (商品名 フロラード FC129)	29	61	62	×	34	25	
アルキルベンゼンスルホン酸 (商品名 ライボン LH-200)	28	52	43	×	<5	6	
アルキルリン酸エステル (商品名 エレカット N)	29	55	47	×	42	27	
なし (無添加)	71	65	71		51	58	

上記の表から、30℃、85℃いずれにおいても表面張力30 dyne/cm 以下、接触角5度以下であり、かつ劣化の少ない界面活性剤はエチレンオキサイド付加モル数が3～10の非イオン系界面活性剤のみであることが認められる。

・フロントページの続き

(72)発明者、佐久間 郁江  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内



## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the hydrogen-peroxide system penetrant remover used for washing of a silicon wafer and a semiconductor device. In more detail, surface tension of this invention is low, and its contact angle to a silicon wafer front face is small, it is excellent in wettability, and relates to the hydrogen-peroxide system penetrant remover which can be used suitable for washing of the high integrated-semiconductor element of a detailed pattern, and washing of a silicon wafer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The degree of integration of a semiconductor device improves every year, and manufacture of 4MDRAMs is possible for it now. In connection with this, a pattern becomes still more detailed and line breadth is also 1 micrometer. It is becoming the following. In order to perform washing or etching of such a detailed pattern effectively, the processing liquid an invasion in the gap of a detailed pattern is easy low surface tension, and the contact angle excelled [ liquid ] in wettability small is needed.

[0003] A surfactant is effective in generally raising wettability, a semiconductor device is processed or the method of using the processing liquid which added the surfactant in the solution of a surfactant beforehand is used. For example, in the case of the buffered fluorine acid (mixed liquor of fluorine acid and an ammonium fluoride) used for etching of a silicon oxide, use (JP,63-283028,A) of use (JP,60-39176,A) of a \*\* fluorine carboxylic acid, use (JP,60-249332,A) of fluoro alkyl sulfonate, an aliphatic carboxylic acid or a salt, a fatty amine, and fatty alcohol etc. is proposed as an effective surfactant.

[0004] On the other hand, since the penetrant remover of a hydrogen-peroxide system is effective in washing of dust, a metal impurity, etc., it is widely used for washing of a silicon wafer and a semiconductor device, and the acid penetrant remover combined with acids, such as a hydrochloric acid, a formic acid, a sulfuric acid, and fluorine acid, and the alkaline penetrant remover combined with alkali, such as aqueous ammonia, a choline (hydro KISHIRU trimethylammonium hydroxide), and TMAH (tetramethylammonium hydroxide), are used. When washing a semiconductor device using a hydrogen-peroxide system penetrant remover, the penetrant remover which improved similarly is demanded. Moreover, a hydrogen-peroxide system penetrant remover which is excellent in wettability also in washing of a silicon wafer, and can remove efficiently the dust on the front face of a silicon wafer is desired. Furthermore, when an alkaline hydrogen-peroxide system penetrant remover washes a silicon wafer, generating of this detailed irregularity is posing a problem in the latest high integration and thin-film-izing of the oxide film accompanying it that it is easy to produce detailed irregularity on a silicon wafer front face. Development of the hydrogen-peroxide system penetrant remover which shows the leveling effect and may raise surface smooth nature from this point is desired strongly.

[0005] By the way, a surfactant is used for generally improving wettability. However, the surfactant which fitted the penetrant remover of a hydrogen-peroxide system truly was not what also satisfies surfactants, such as an alkylbenzene sulfonic acid currently conventionally used together with the hydrogen peroxide by the bleaching agent etc., as well as a \*\* fluorine carboxylic acid, fatty alcohol, etc. which are not yet found out, for example, are proposed by buffered fluorine acid according to examination of this invention persons.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] While this invention persons looked for the surfactant suitable for the hydrogen-peroxide system penetrant remover used for the basis of the above-mentioned background by washing of a silicon wafer and a semiconductor device etc., as a result of performing still more detailed condition examination, it became clear that the surfactant which can be used for this invention needs to fulfill the following conditions.

\*\* Addition of a surfactant is taking effect with the little addition of 500 ppm or less which can disregard foaming, since foaming of a penetrant remover is generated and it becomes the obstacle of washing.

\*\* In order to show an effect with practical addition of a surfactant, the surface tension under a service condition is [ dyne / 30 //cm ]. The contact angle to a hydrophobic silicon front face needs to be 5 or less times further in below.

\*\* Washing is comparatively performed often near 85 degree C at an elevated temperature, and an effect must not be lost at an elevated temperature.

\*\* Since degradation of a surfactant is large with especially the mixed liquor of aqueous ammonia/hydrogen peroxide, it must be stable in the mixed liquor of aqueous ammonia/hydrogen peroxide.

\*\* After manufacture, although a penetrant remover performs dust removal by cycle filtration, it is removed in this process and

must not lose an effect.

[0007] It is in offering the hydrogen-peroxide system penetrant remover which can wash the semiconductor device of high accumulation effectively that a contact angle [ as opposed to / satisfy each / of the above / the purpose of this invention ] conditions, and surface tension is low, and / a silicon front face / is small, and it is easy to go into the gap of a detailed pattern, is excellent in wettability, and can be used removal of dust and a cleaning effect are high and suitable also for washing of a silicon wafer.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of looking for the surfactant with which are satisfied of the above-mentioned conditions, this invention persons find out that a certain kind of ethyleneoxide addition type non-ion system surfactant is specifically effective, and came to complete this invention. That is, this invention relates to the acid or alkaline hydrogen-peroxide system penetrant remover containing the hydrogen peroxide beyond 1wt% at the silicon wafer and semiconductor device penetrant remover which are characterized by adding 5-500 ppm of ethyleneoxide addition type non-ion system surfactants whose numbers of addition mols of an ethyleneoxide are 3-10.

[0009] As an example of representation of the ethyleneoxide addition type non-ion system surfactant used by this invention, three sorts, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, and polyoxyethylene fatty acid ester, are raised. Although the carbon number of an alkyl group and a fatty acid will not be limited here especially if the effect as a lipophilic group of a surfactant is shown, generally a carbon number, and 4-22 are suitable.

[0010] On the other hand, the length of a polyoxyethylene chain, i.e., the number of addition mols of an ethyleneoxide, is one of the requirements important as a surfactant used for this invention, and this number of addition mols needs to be in the range of 3-10. If there are few addition mols of an ethyleneoxide than 3, the reduction effect of sufficient surface tension and a contact angle will not be acquired. On the contrary, although effect is taken in early stages when there are more addition mols than 10, in washing conditions which are especially heated at 85 degrees C by ammonia / hydrogen-peroxide system penetrant remover, degradation is large, the effect cannot be maintained but use is substantially difficult. Moreover, the addition of a surfactant is also important in this invention, and it is necessary to stop at least 500 ppm or less in addition of 100 ppm or less desirably from the above-mentioned washing in this invention used for washing of a silicon wafer and a semiconductor device. Moreover, 5 ppm In the following cases, the desired end of this invention is not attained.

[0011] Although more than 1wt% is required for the hydrogen-peroxide concentration of the hydrogen-peroxide system penetrant remover by which the surfactant of this invention is added, generally 3 - 30wt% concentration is used suitably. Moreover, in order for the penetrant remover of a hydrogen-peroxide system to show a cleaning effect, an acid or alkali needs to be added, and alkali, such as aqueous ammonia, a choline, and TMAH, is mainly added by removal of a metal impurity at the purpose of the dust removal [ a hydrochloric acid a formic acid, fluoric acid, etc. ] of a sulfuric acid to removal of organic impurities. Although the addition of these acids or alkali is suitably determined according to the purpose and it is not limited especially, generally it is added by the concentration beyond 0.1wt%. The usual addition method is sufficient, and it may add beforehand to a hydrogen peroxide, an acid, alkali, or a dilution water, and after preparing a penetrant remover, addition of a surfactant does not interfere, even if it adds at the last. Next, an example explains this invention concretely.

[0012]

[Example 1] A hydrogen peroxide, 28% aqueous ammonia, and ultrapure water were mixed in proportion of 4:1:20 (capacity factor) 31%, 100 ppm of field side activators shown in Table 1 were added to this, respectively, and the penetrant remover was adjusted to it. The surface tension and the contact angle of this penetrant remover were measured at 30 degrees C and 85 degrees C. Furthermore, about surface tension, it measured again at 30 degrees C after cooling the liquid measured at 85 degrees C, and the degree of degradation by 85-degree-C heating was judged. In addition, measurement of surface tension used the automatic surface tension balance CBVP-Amade from Consonance Interface Science (sessile drop method) was used for measurement of a contact angle meter CA-D type made from Consonance Interface Science (sessile drop method) was used for measurement of a contact angle, and the contact angle to a hydrophobic silicon front face was measured using the silicon wafer from which the scaling film was removed by rare fluoric acid processing. Under the present circumstances, measurement at 30 degrees C was performed in 180 seconds after the bottom of a drop, and since measurement at 85 degrees C had quick evaporation of liquid, it was performed after 10 seconds.

[0013]

[Table 1]

表面張力及び接触角

界面活性剤	表面張力 (dyne/cm)			劣化 判定	接触角 (度)		備考
	30℃	85℃	30℃ (再)		30℃	85℃	
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル (商品名エマルゲン 147)	41	47	50	×	11	9	エチレンオキサイド 付加モル数47
同上 (商品名エマルゲン 120)	37	44	45	×	7	6	20
同上 (商品名エマルゲン 106)	27	26	28	○	<5	<5	6
同上 (商品名エマルゲン 105)	27	26	28	○	<5	<5	5
テカリルアルコール ポリオキシエチレンアルキル フェニルエーテル (商品名エマルゲン 905)	27	64	41	×	50	53	0
同上 (商品名エマルゲン 920)	30	27	29	○	<5	<5	エチレンオキサイド 付加モル数 5
同上	41	44	47	×	9	6	20

[0014]

[Example 2] It replaced with the mixed liquor which mixed the penetrant remover of an example 1 to the hydrogen peroxide and 36% hydrochloric acid 31%, and mixed ultrapure water in proportion of 1:1:6 (capacity factor), the same experiment was conducted, and the effect of a surfactant was investigated. This is shown in Table 2. (Following margin)

[0015]

Table 2 Surface tension and contact angle measurement result Surfactant Surface tension (dyne/cm) Contact angle (degree) Note  
30 degree-C 85 \*\* 30 \*\* (\*\*\*) 30 \*\* 85 \*\* ----- Polyethylene GURIKO - RU 27 27 28 <5 <5  
Ethyleneoxide RAURIRUE - Tell The number of addition mols Six (tradename emulgen 106) Nothing (100 ppm addition) 71  
6270 60 It was admitted that the surfactant of 58 this inventions was effective also in an acid hydrogen-peroxide system cleaning agent.

[0016]

[Example 3] Emulgen 106 of an example 1 About the penetrant remover which added 100 ppm, it is 0.2. mum The influence of filtration with a Teflon filter was investigated. A result is shown in Table 3.

[0017]

table 3 Surface tension (dyne/cm) Contact angle (degree)  
30 degrees C 85 \*\* 30 \*\* 85 \*\* ----- Before filtration 27 26 <5 <5 After filtration 28 26 <5 <5 It was admitted that the surfactant of this invention did not lose an effect by filter filtration, either.

[0018]

[Example 3] It is 0.5 micrometers about the 3 inches silicon wafer from which the natural oxidation film was removed by rare fluoric acid processing. The silicon wafer which it was immersed [ silicon wafer ] in the solution which distributed the polystyrene latex particle, and made the particle adhere on a wafer was immersed in the penetrant remover of an example 1 for 5 minutes at

85 degrees C, and the removal effect of a particle was investigated. Moreover, the experiment with the same said of the penetrant remover which does not add a surfactant from the penetrant remover of an example 1 as comparison was conducted. In addition, scanning-electron-microscope observation performed measurement of the adhesion particle number on a wafer.

[0019]

table 4 The adhesion particle number on a wafer (piece/cm<sup>2</sup>) Elimination factor (%) A surfactant Before washing After washing Existence of addition \*\* 221 2 99 Nothing 206 19 91. [0020]

[Effect of the Invention] As above, since surface tension is low and the contact angle to a silicon front face is small, the penetrant remover of the hydrogen-peroxide system which added the surfactant of this invention can wash the semiconductor device of high accumulation effectively that it is easy to go into the gap of a detailed pattern. Moreover, it excels in wettability and the cleaning effect of dust can use it it is high and suitable also for washing of a silicon wafer.

(表1 続き)

界面活性剤	表面張力 (dyne/cm)			劣化 判定	接触角 (度)		備考
	30℃	85℃	30℃ (再)		30℃	85℃	
ポリオキシエチレン モノオレエート (商品名エマノン 4110)	30	29	30	○	<5	<5	エチレンオキサイド 付加モル数10
ソルビタンモノオレエート (商品名レオド - ♪ SP0-10)	30	40	52	×	48	27	
ソルビタントリオレエート (商品名レオド - ♪ SP0-30)	32	41	42	×	50	37	
オクチルアルコール	63	62	69	×	42	36	
ベタリガン 酸	67	63	69	×	37	36	
パーフルオロアルキルカルボン酸 (商品名 フロラド FC129)	29	61	62	×	34	25	
アルキルベンゼンスルホン酸 (商品名 ライデン LH-200)	28	52	43	×	<5	6	
アルキリン酸エステル (商品名 エレカット N)	29	55	47	×	42	27	
なし (無添加)	71	65	71		51	58	

上記の表から、30℃、85℃いずれにおいても表面張力30 dyne/cm 以下、接触角5度以下であり、かつ劣化の少ない界面活性剤はエチレンオキサイド付加モル数が3~10の非イオン系界面活性剤のみであることが認められる。

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silicon wafer and semiconductor device penetrant remover which are characterized by adding 5-500 ppm of ethyleneoxide addition type non-ion system surfactants whose numbers of addition mols of an ethyleneoxide are 3-10 to the acid or alkaline hydrogen-peroxide system penetrant remover containing the hydrogen peroxide beyond 1wt%.

---

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06013364 A**

(43) Date of publication of application: **21.01.94**

(51) Int. Cl

**H01L 21/304**  
**C11D 7/18**

(21) Application number: **03198826**

(22) Date of filing: **12.07.91**

(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

(72) Inventor:  
**SUGIHARA YASUO**  
**TANAKA KAZUNARI**  
**KAWAKAMI MICHIIYA**  
**SAKUMA IKUE**

**(54) CLEANING SOLUTION FOR SILICON WAFER  
AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a cleaning method of a silicon wafer which demonstrates excellent wettability, high dust removal, and high cleaning effect, by adding a specific non-ionic surface active agent to an acidic or alkaline hydrogen peroxide cleaning solution.

**CONSTITUTION:** A cleaning solution for silicon wafers and a semiconductor devices is yielded by adding a 5-500ppm ethylene oxide-added non-ionic surface active agent where the number of mols of added ethylene oxide is 3-10 into a hydrogen peroxide cleaning solution containing 1% by

weight or more hydrogen oxide added non-ionic surface active agent involve polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene ether, and polyoxyethylene fatty ester. The cleaning solution is likely to enter gaps of a fine pattern and has a high dust cleaning effect.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio